

Capítulo 4

Mecanismos de Reacción

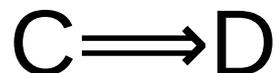
Mecanismo de reacción

¿Que es un mecanismo de reacción?

Mecanismo de reacción

¿Que es un mecanismo de reacción?

Es una serie de pasos elementales que componen una reacción química.



Pasos
elementales

Mecanismo de reacción

¿Que es un paso elemental?

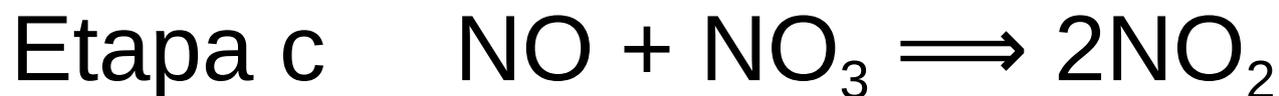
Mecanismo de reacción

¿Que es un paso elemental?

Es un paso en el que no existe ningún intermediario que es un mínimo en la energía.

Mecanismo de reacción

Por ejemplo:



¿Quiénes son los intermediarios? ¿cuántas veces ocurre cada etapa?

Mecanismo de reacción

Los pasos elementales se clasifican en:

- Unimoleculares
- Bimoleculares
- Termoleculares

Mecanismo de reacción

Los pasos elementales se clasifican en:

- Unimoleculares

$$v=k[A]$$

- Bimoleculares

$$v=k[A][B]$$

- Trimoleculares

$$v=k[A][B][C]$$

Mecanismo de reacción

¿Existen los pasos elementales tetramoleculares?

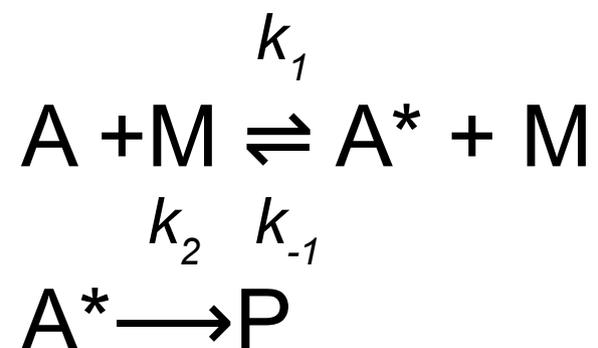
Mecanismo de reacción

¿Existen los pasos elementales tetramoleculares?

No la probabilidad de que 4 moléculas choquen a la vez es muy pequeña. La mayoría de los pasos elementales son bimoleculares

Reacciones Unimoleculares

- Mecanismo de Lindemann

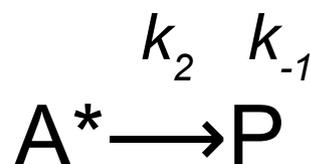
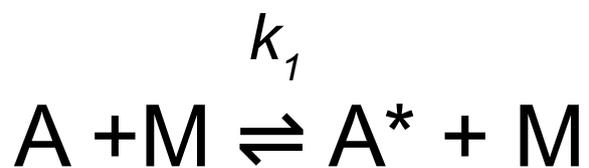


Usando la Aprox. del estado estacionario

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [M]}{k_{-1} [M] + k_2} [A] \quad k_{obs} = \frac{k_1 k_2 [M]}{k_{-1} [M] + k_2}$$

Reacciones Unimoleculares

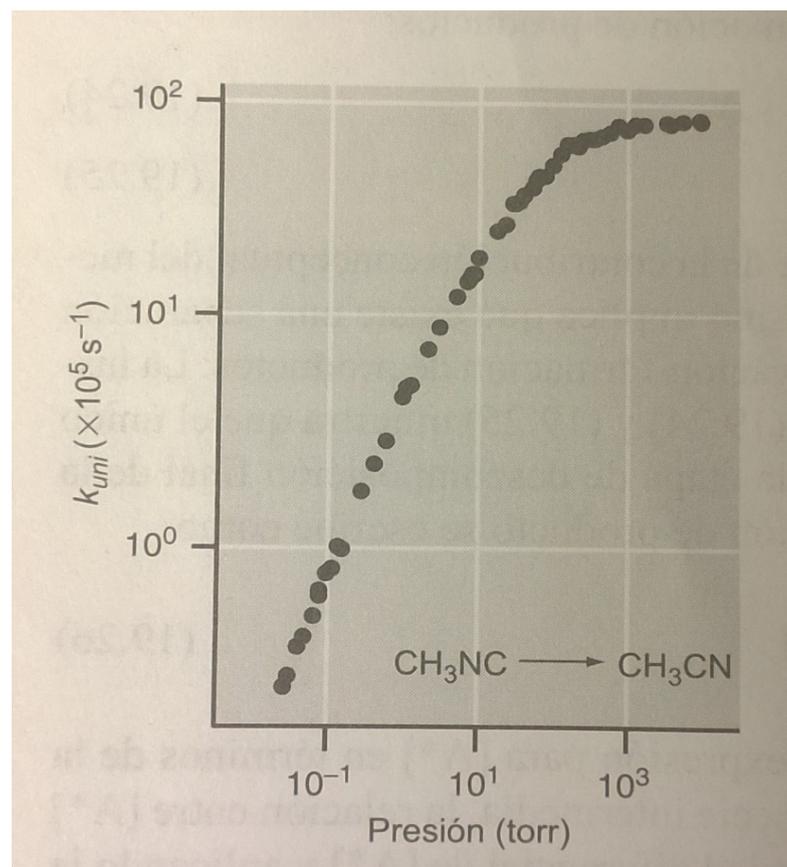
- Mecanismo de Lindemann



$$k_{obs} = \frac{k_1 k_2 [M]}{k_{-1} [M] + k_2}$$

Independiente de $[M]$ a alta $[M]$

Dependiente de $[M]$ a baja $[M]$



Reacciones Trimoleculares

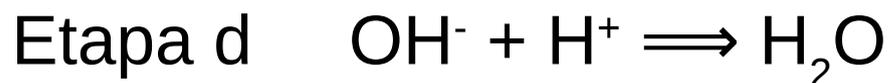
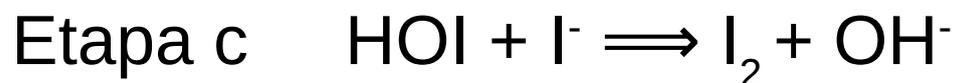
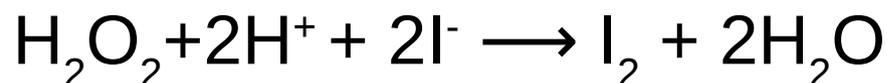
- Poco frecuentes
- Reacciones de recombinación



- Tercer cuerpo absorbe energía vibracional
- Energía de activación 0

Mecanismos de Reacción

¿Como derivar las ecuaciones cinéticas globales a partir de sus pasos elementales?



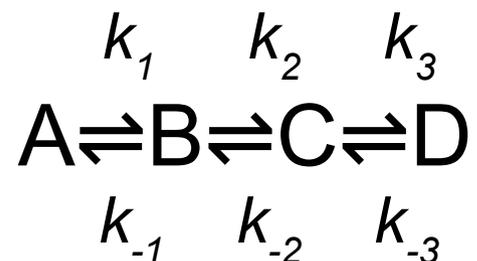
Sistema de ecuaciones diferenciales acopladas!!!

Mecanismos de Reacción

¿Como derivar las ecuaciones cinéticas globales a partir de sus pasos elementales?

- Aproximación de la etapa determinante de reacción.
- Aproximación del estado estacionario.
- Integrar numéricamente sin ninguna aproximación

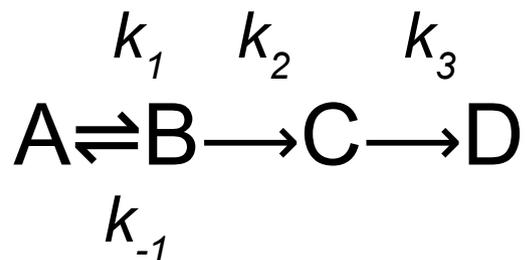
Aprox. etapa determinante de reacción



Si el paso 2 es el determinante:

$k_1 \gg k_2$ $k_{-1} \gg k_2$ entonces A y B cerca del equilibrio

Si la tercera reacción es rápida $k_3 \gg k_2$ y $k_3 \gg k_{-2}$ entonces la paso 2 no esta en equilibrio y por tanto ninguna de las siguientes etapas



Aprox. Estado estacionario



En caso de que $k_2 \gg k_1$ la concentración de I sera muy pequeña y constante durante toda la reacción

$$\frac{d[I]}{dt} = k_1[A] - k_2[I] = 0$$

$$[I] = \frac{k_1}{k_2} [A] \quad \text{Lo que desacopla las ecuaciones de velocidad}$$

Mecanismo de reacción

¿Cómo determinar el mecanismo de reacción?

Mecanismo de reacción

¿Cómo determinar el mecanismo de reacción?

No existe un método que nos de todas las pistas se necesitan usar varios

Determinación del Mecanismo de Reacción

- Lo mas importante es estar consiente que varios mecanismos son consistentes con una ecuación cinética dada por lo que más evidencia debe ser recabada para confirmar un mecanismos propuesto.
 - Ecuación cinética
 - Congelar la reacción para atrapar intermediarios
 - Detectar a los intermediarios por métodos espectroscópicos (absorción, masas, espin-electrónico)

Determinación del Mecanismo de Reacción

- Adición de otras especies que confirmen la presencia de un intermediario.
- Sustituir isotópicamente alguno de los átomos.
- La estereoquímica de los reactivos y productos
- Cálculos computacionales

Determinación del Mecanismo de Reacción con la ecuación cinética

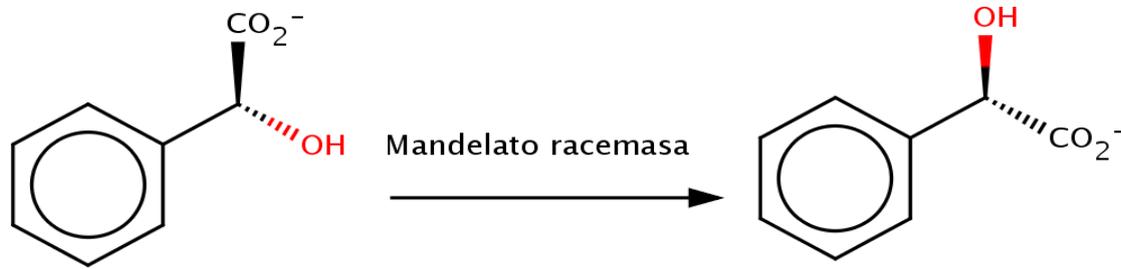
- El numerador corresponde a lo que podría ser el paso determinante.
- Potencias fraccionales indican un proceso de disociación.
- Si el producto está en el denominador indica un paso en equilibrio que regresa a los productos a los reactivos
- Denominadores complejos indican que un intermediario en estado estacionario puede desaparecer en más de una forma.

Determinación del Mecanismo de Reacción con la ecuación cinética

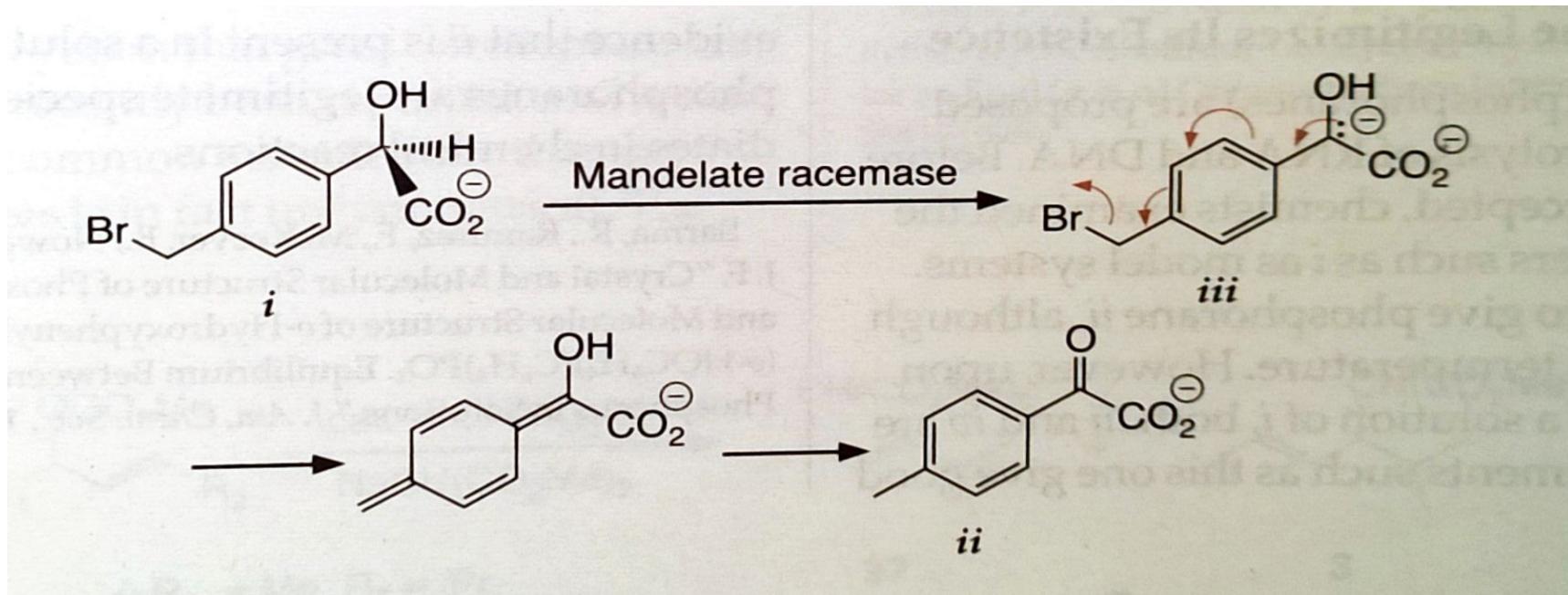
- La presencia de una especie diferente a los reactivos o productos indica un equilibrio con dicha especie.
- Si el orden de reacción excede el coeficiente estequiométrico de cualquier reactivo indican que moléculas de reactivo son consumidas por intermediarios en pasos anteriores al paso limitante
- Si el orden es mayor a 3 indica que uno o mas equilibrios preceden al paso limitante.

Una vez propuesto el mecanismo hay que comprobar si reproduce la ecuación cinética

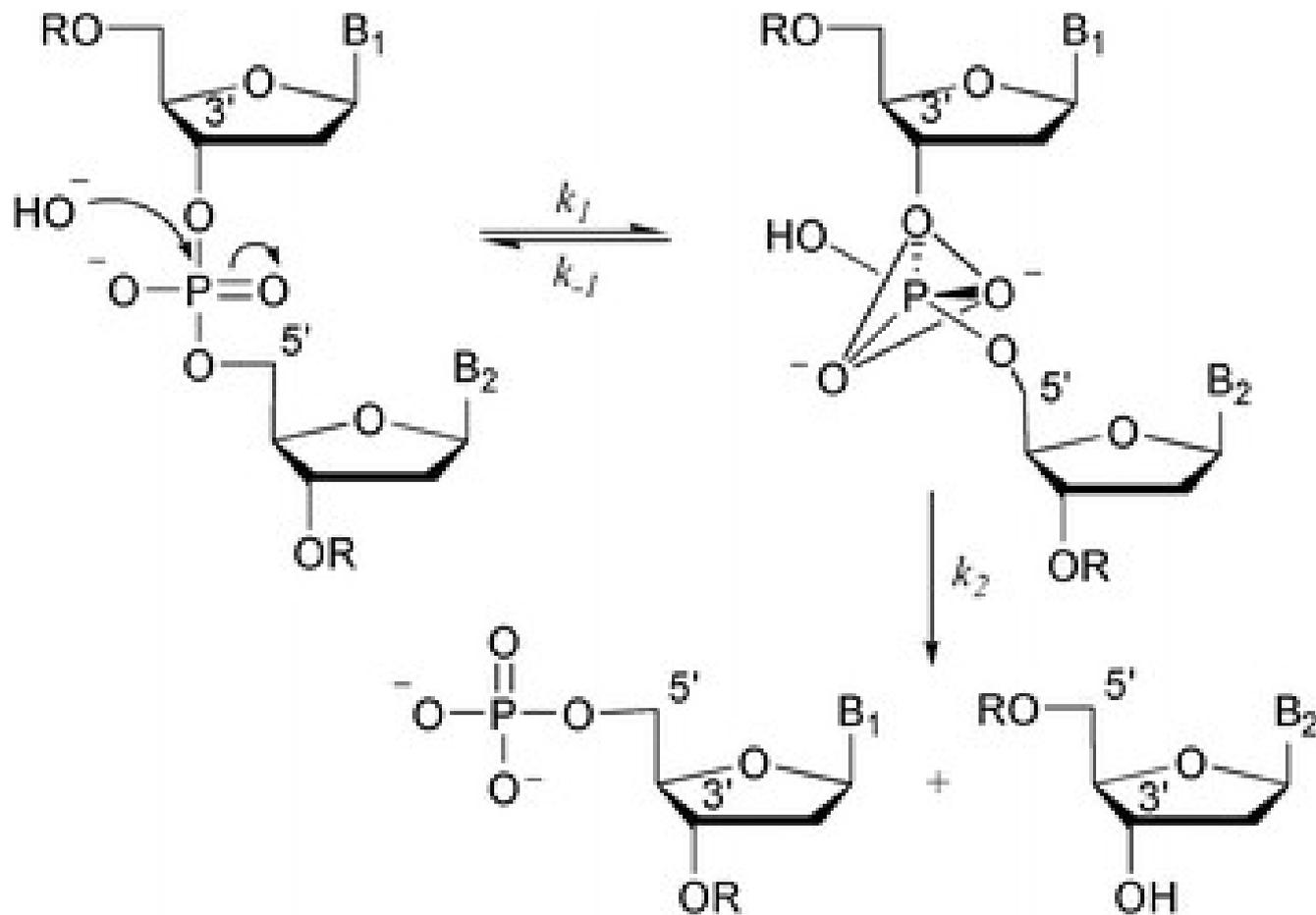
Modificación del reactivo para atrapar el intermediario



Modificación del reactivo para atrapar el intermediario

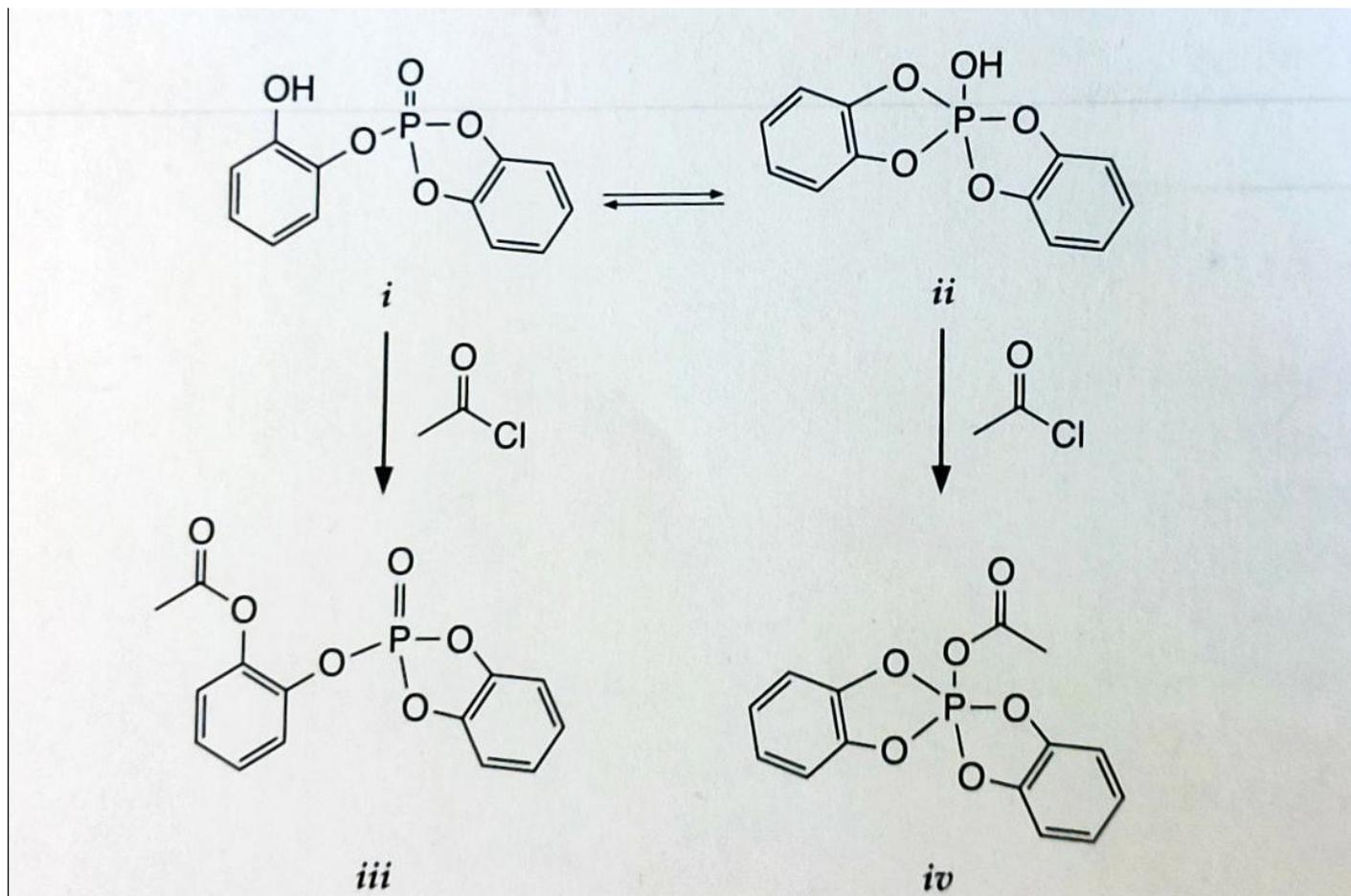


Atrapando intermediarios con otros reactivos



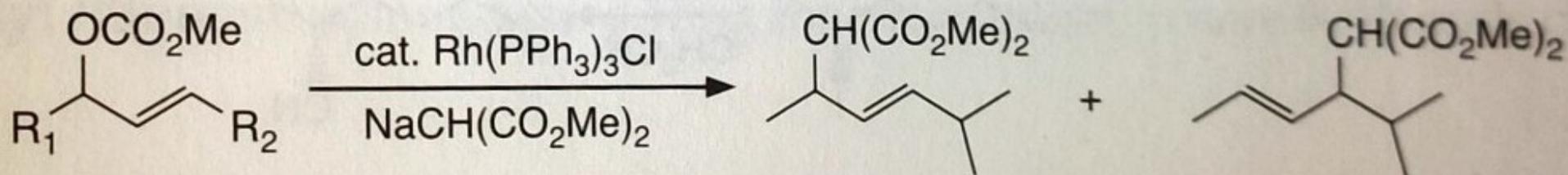
Hidrólisis del DNA

Atrapando intermediarios con otros reactivos



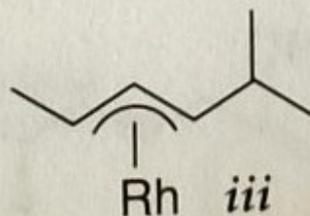
Intermediarios en común

- Reacciones similares generalmente proceden vía intermediarios comunes.
- Aunque no siempre es así

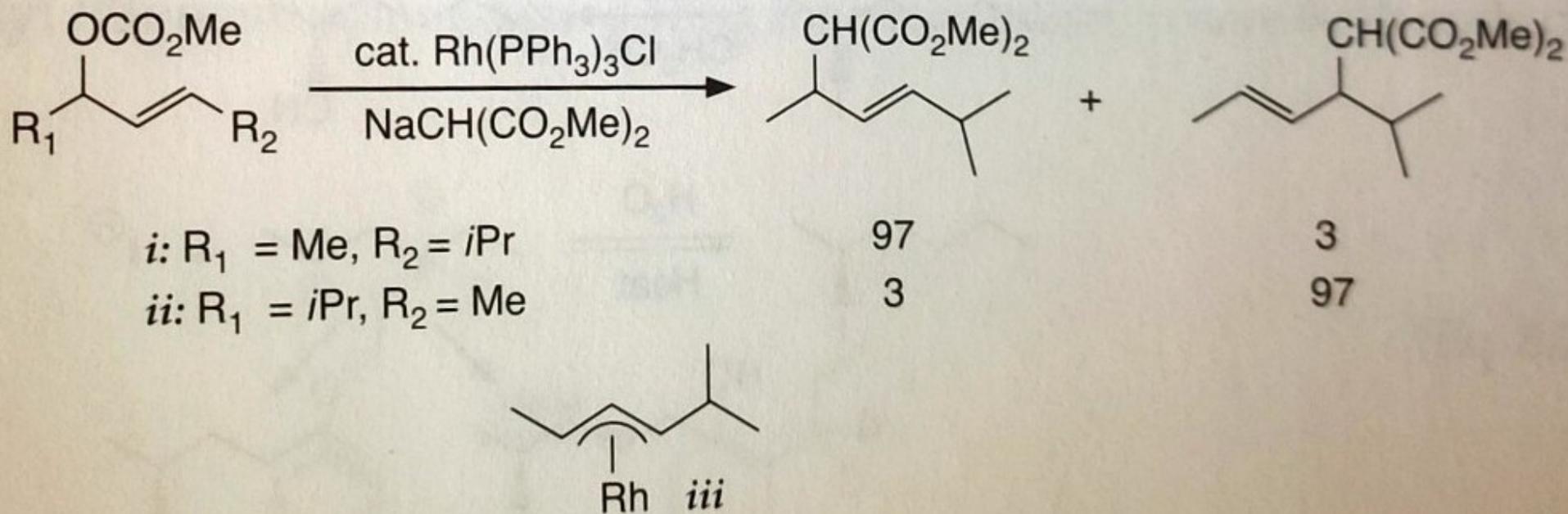


i: $\text{R}_1 = \text{Me}, \text{R}_2 = i\text{Pr}$

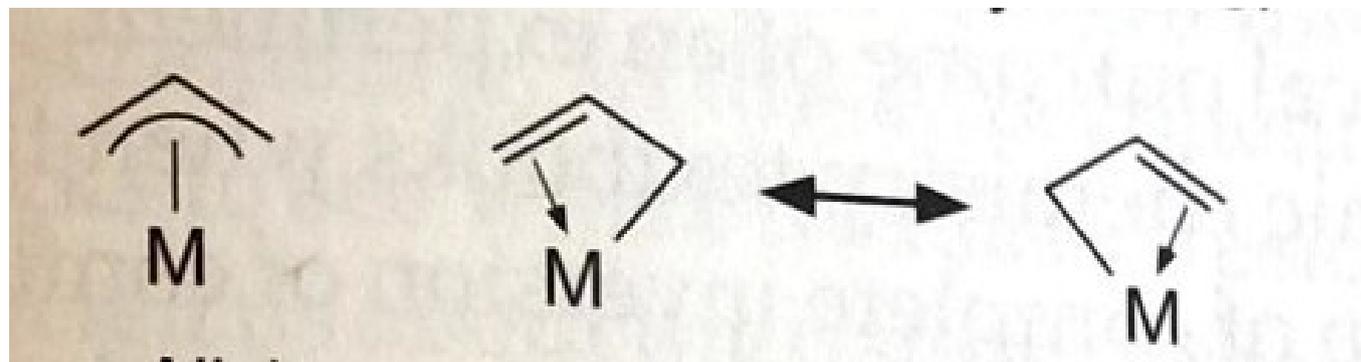
ii: $\text{R}_1 = i\text{Pr}, \text{R}_2 = \text{Me}$



Intermediarios en común

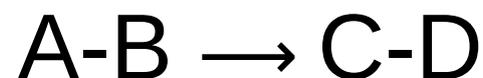


Complejos alílicos

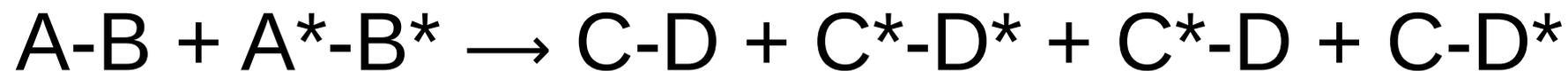
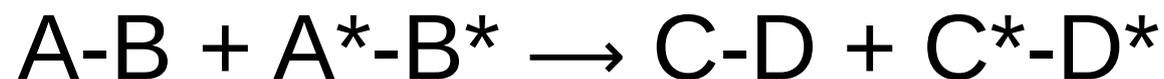


Experimentos de entrecruzamiento

- Investigar si un reactivo se disocia en algún punto del mecanismo

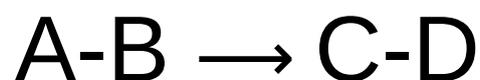


- Marcar de algún modo el reactivo

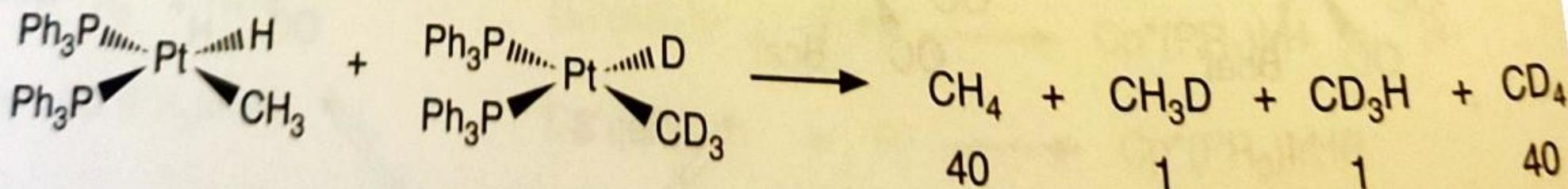
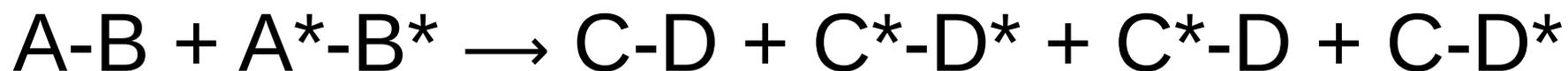


Experimentos de entrecruzamiento

- Investigar si un reactivo se disocia en algún punto del mecanismo



- Marcar de algún modo el reactivo

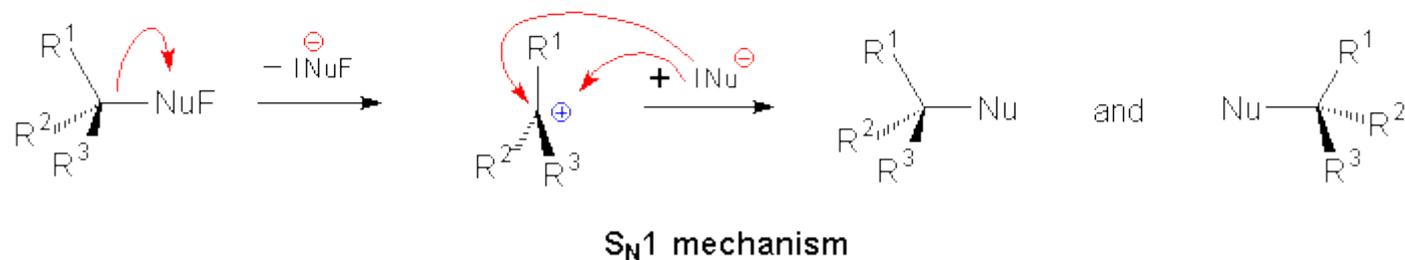
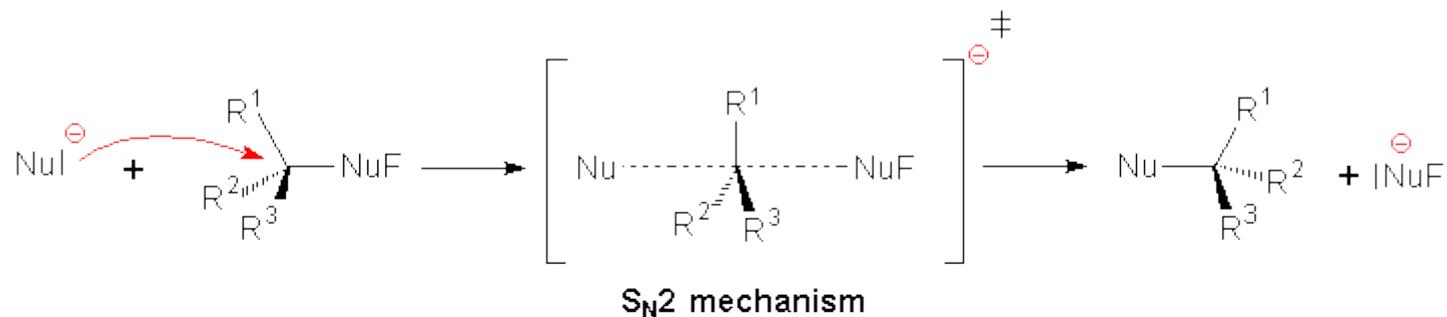


Análisis estereoquímico

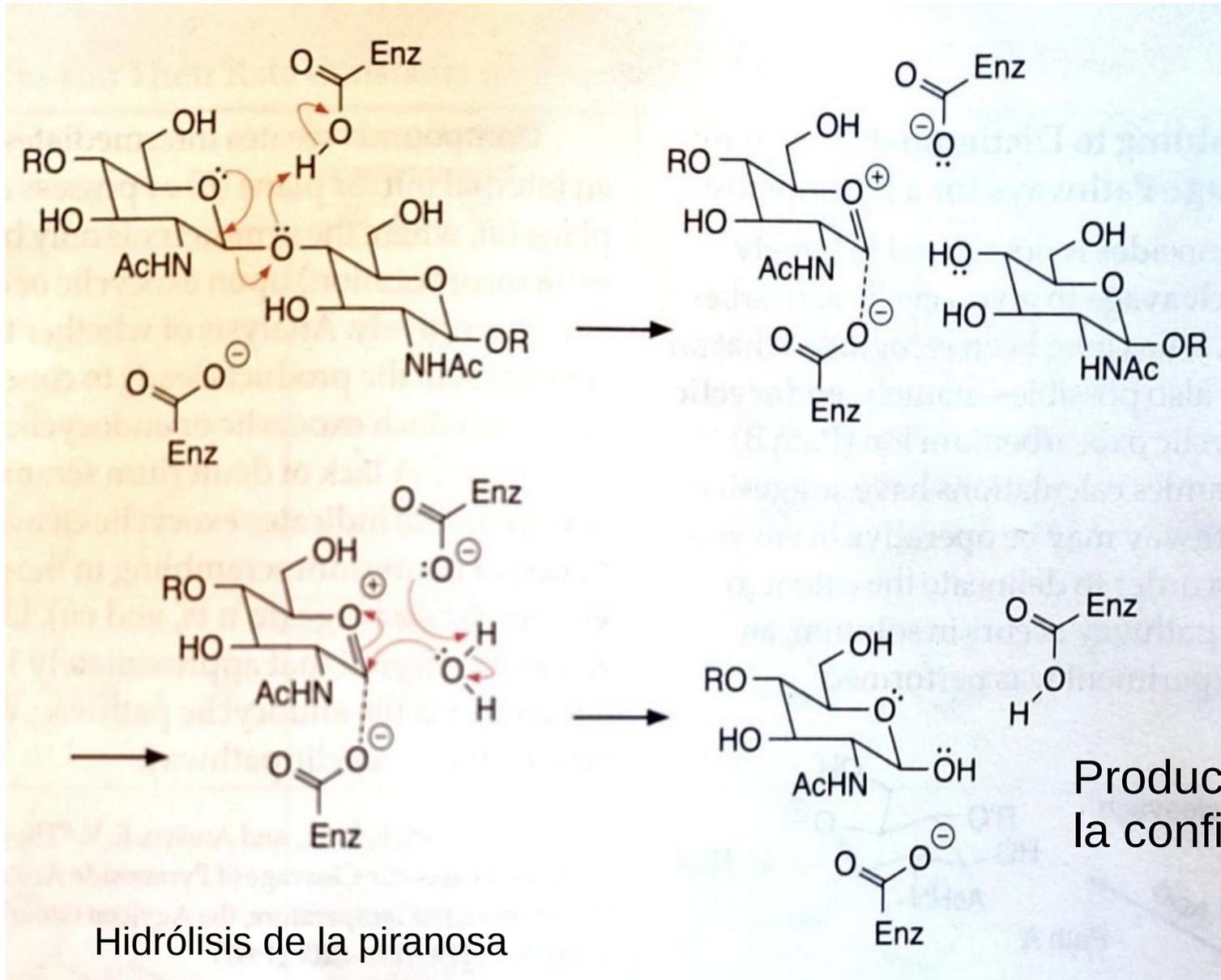
- Utiliza la configuración final de los productos para inferir la existencia de intermediarios

Análisis estereoquímico

- Utiliza la configuración final de los productos para inferir la existencia de intermediarios

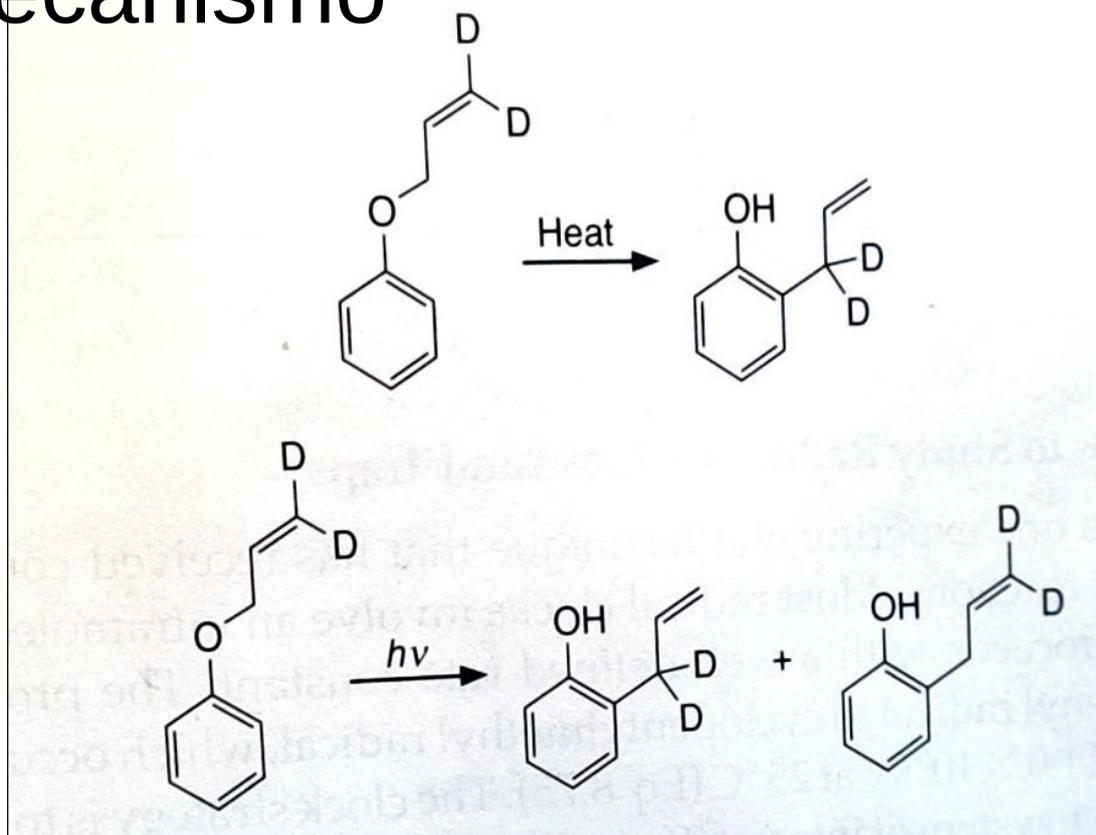


Análisis estereoquímico

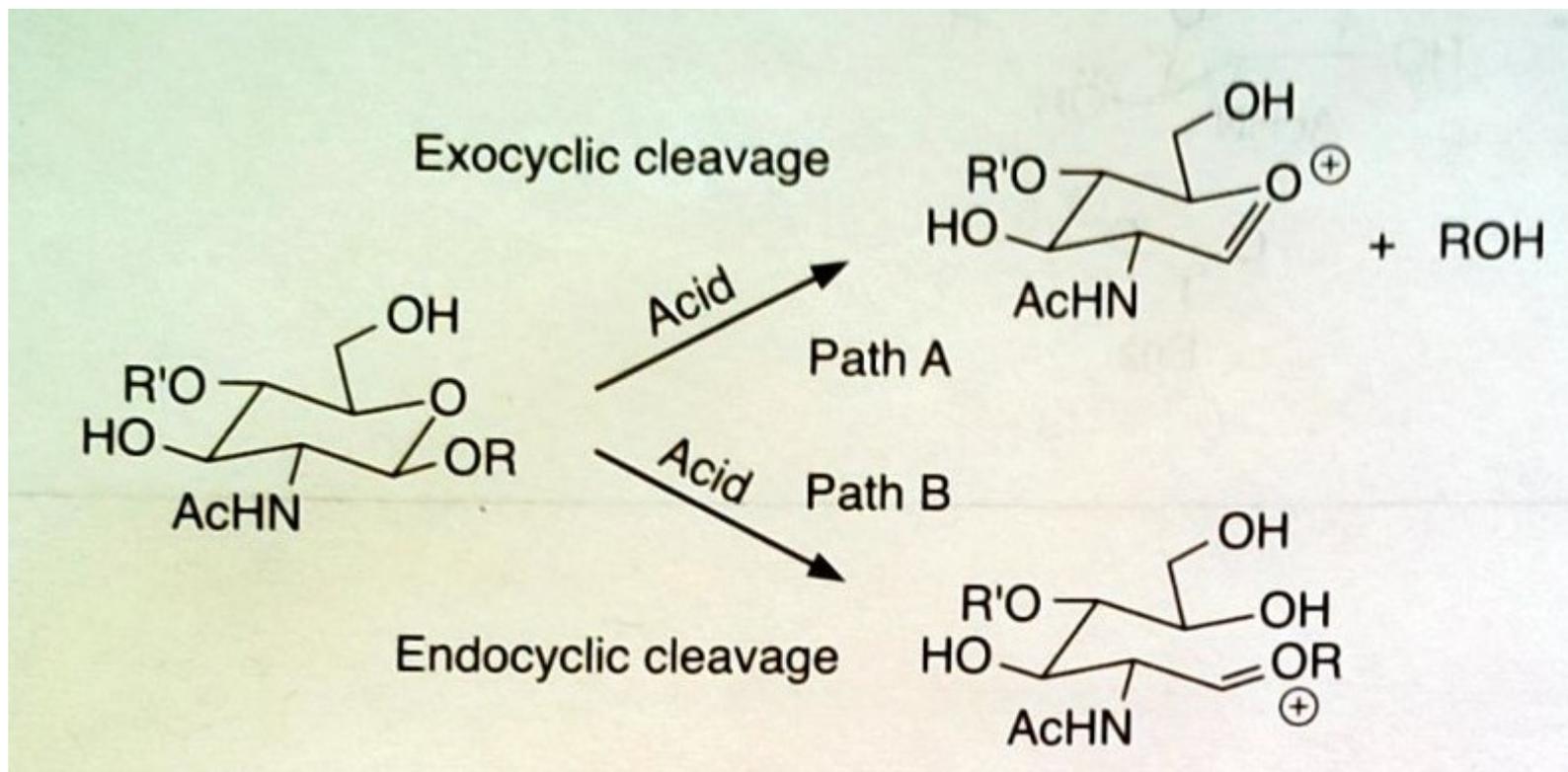


Marcaje isotópico

- Se marca isotópicamente una región de la molécula para ver posteriormente donde quedaron las etiquetas, lo que nos da pistas del mecanismo

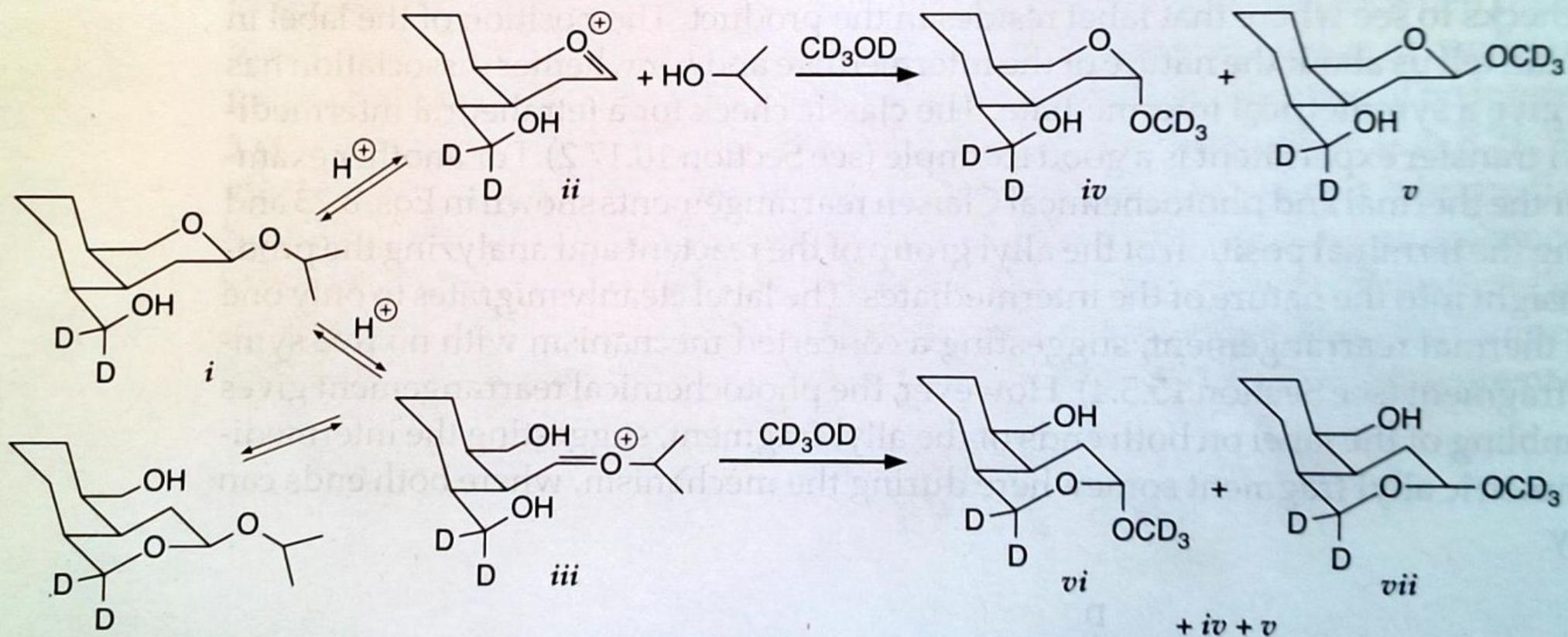


Marcaje isotópico



Hidrólisis de la piranosa

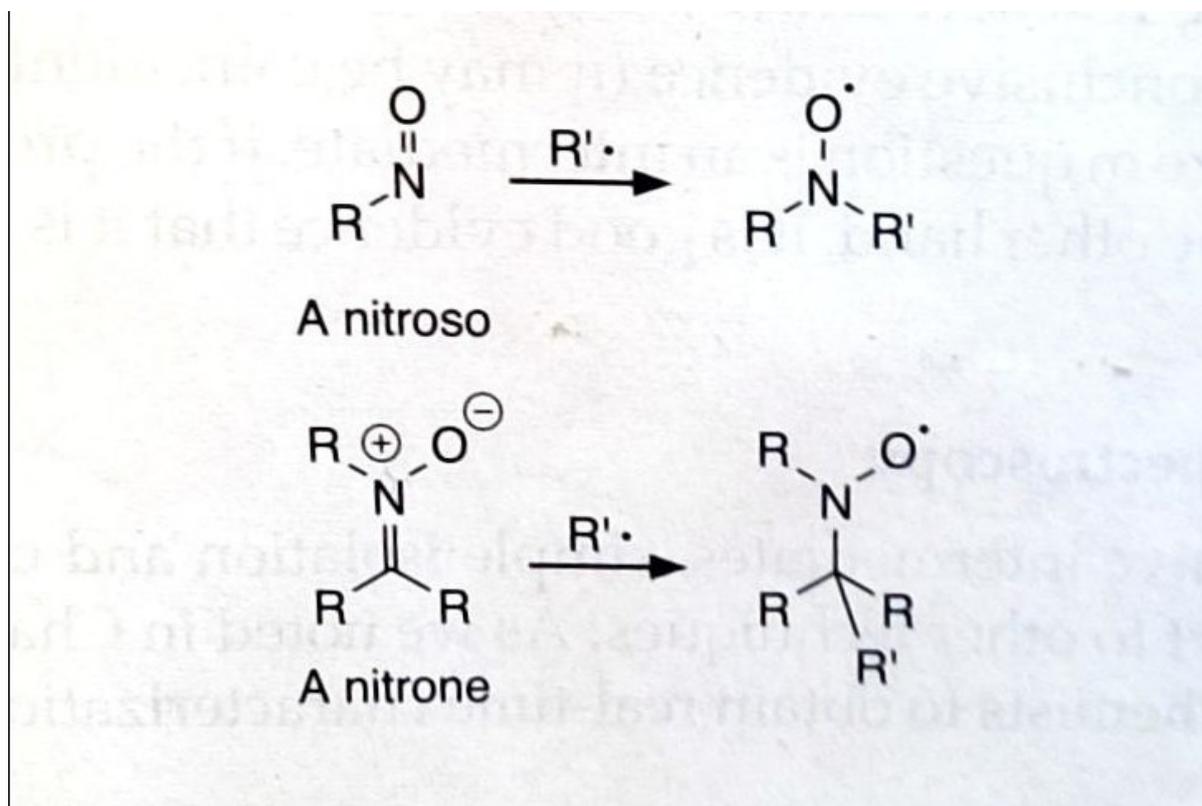
Marcaje isotópico



Hidrólisis de la piranosa

Relojes y trampas para radicales

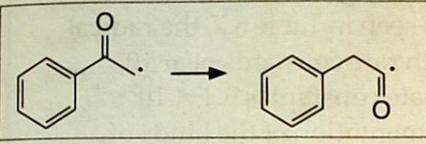
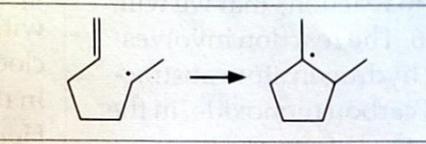
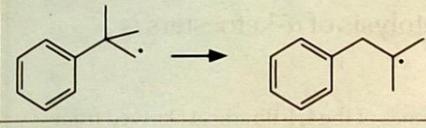
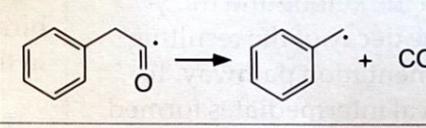
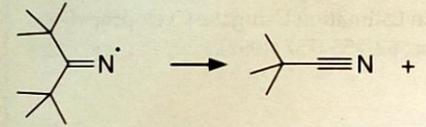
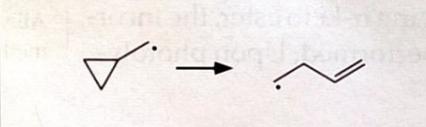
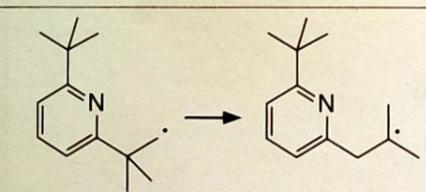
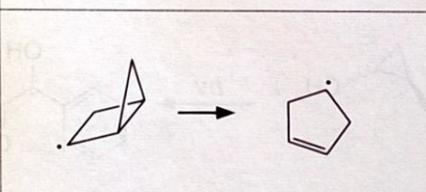
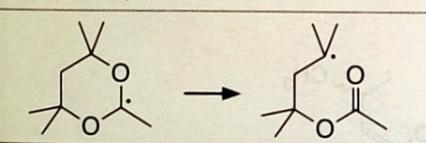
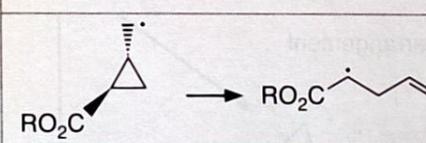
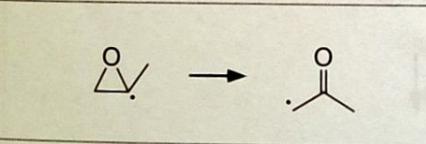
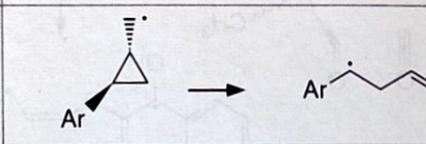
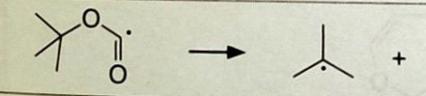
- Trampas para radicales: Moléculas que generan radicales de larga vida que pueden ser estudiados por ejemplo con EPR



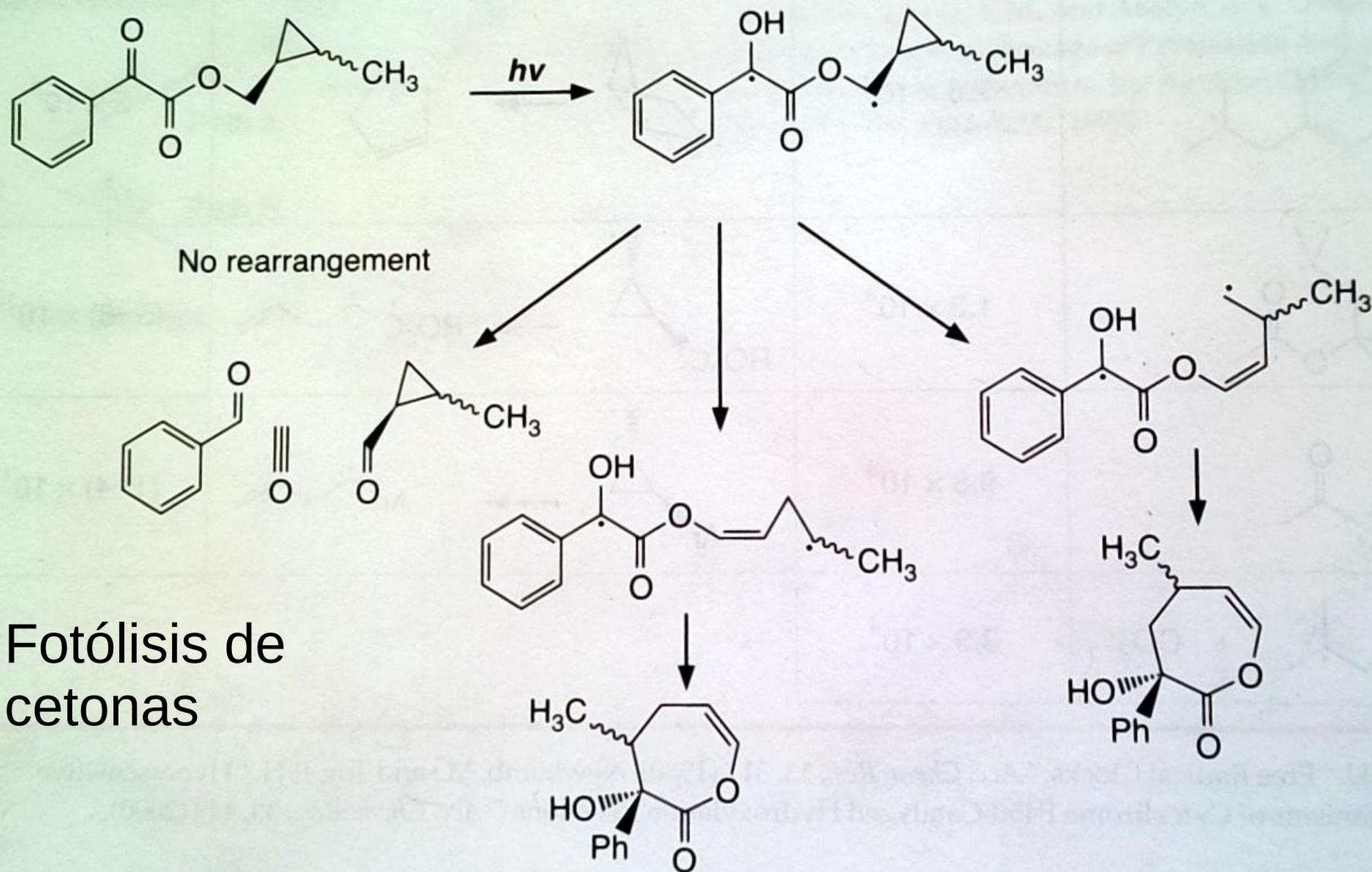
Relojes y trampas para radicales

- Relojes: Son radicales cuyos tiempos de vida se conocen bien
- Se incorpora el radical a la molécula de estudio y se ve si el radical se forma y vive un tiempo similar o más largo y si se producen productos debidos a dicho radical

Relojes y trampas para radicales

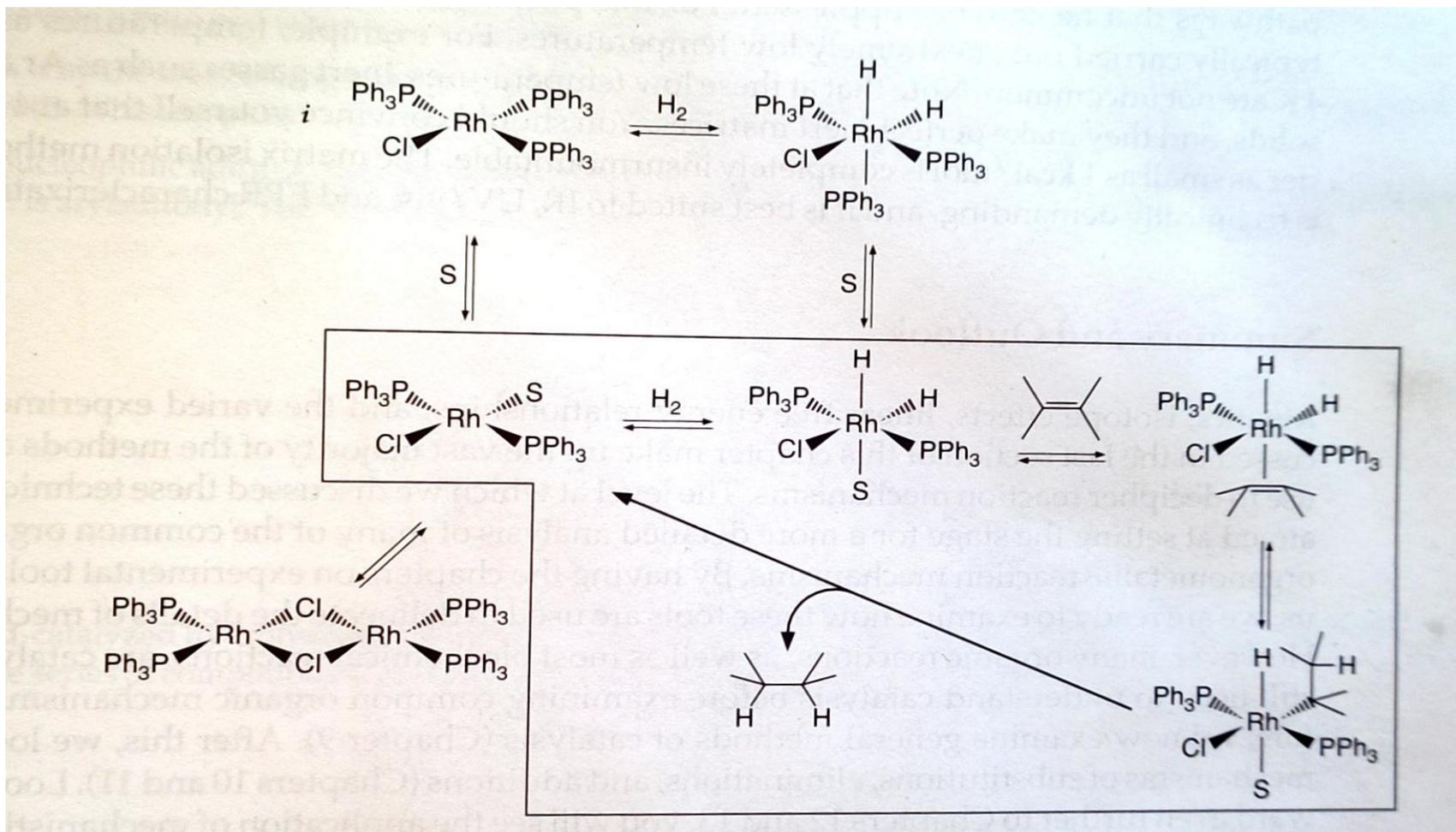
Clock	Rate constant for rearrangement (s ⁻¹), 25 °C	Clock	Rate constant for rearrangement (s ⁻¹), 25 °C
	10		1.3×10^5
	59		5.2×10^7
	71		1.3×10^8
	7.8×10^2		2×10^9
	1.3×10^3		$(5-8) \times 10^{10}$
	9.8×10^3		$(1-4) \times 10^{11}$
	3.3×10^4		

Relojes y trampas para radicales

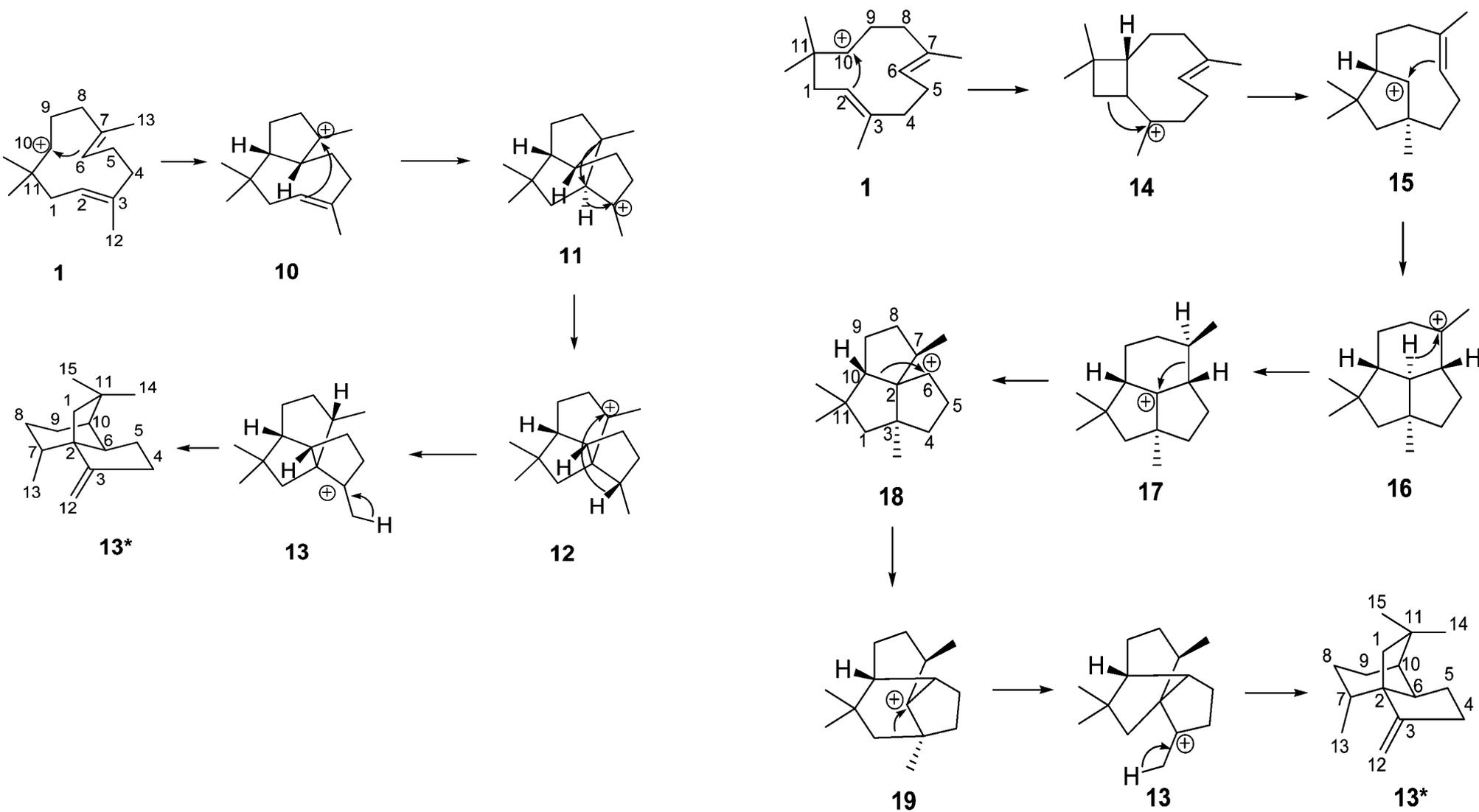


Aislamiento o medición por métodos espectroscópicos de los intermediarios

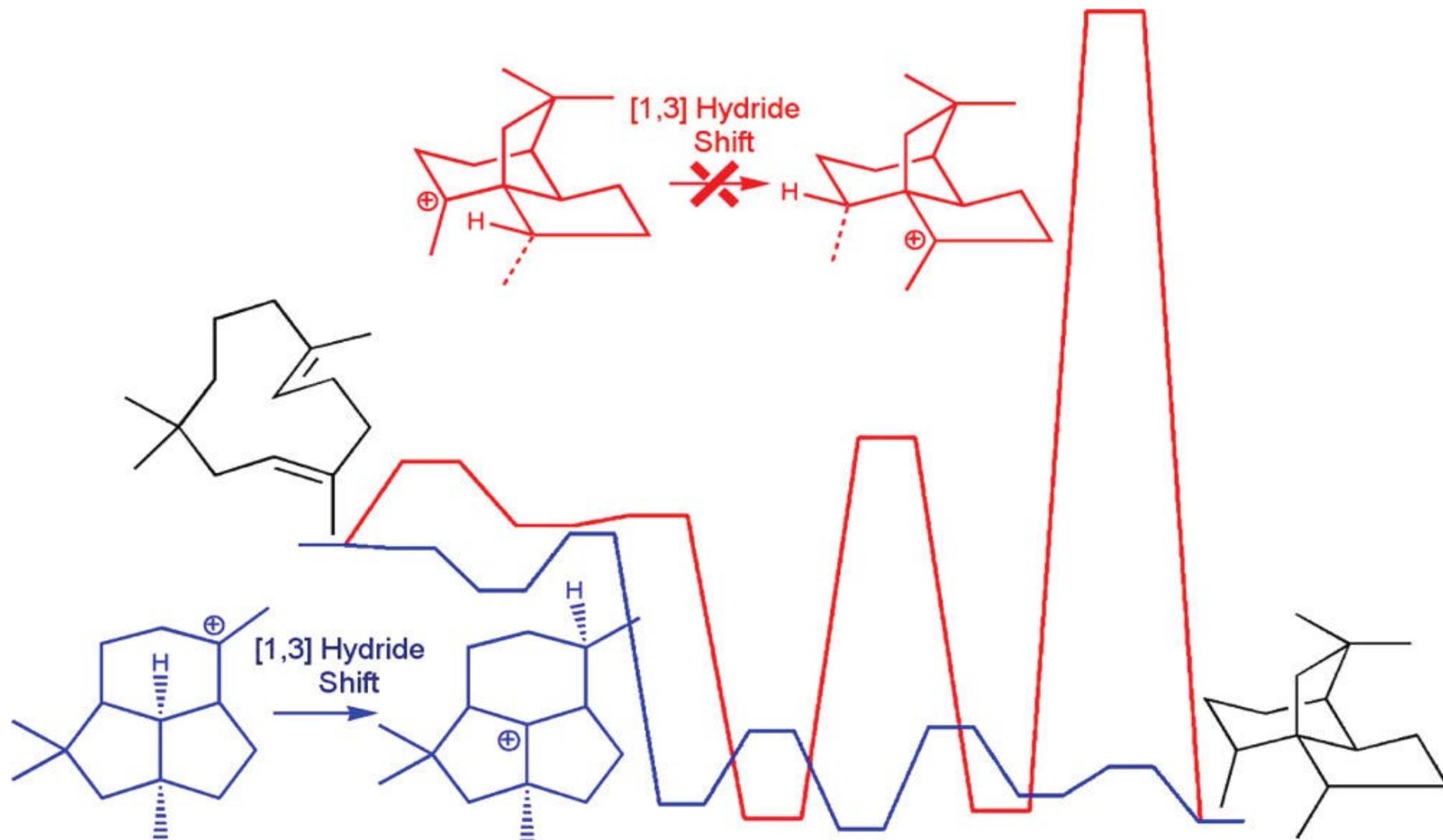
Siempre hay que verificar que lo que se mide es un intermediario y no un subproducto



Cálculos de energías de los intermediarios

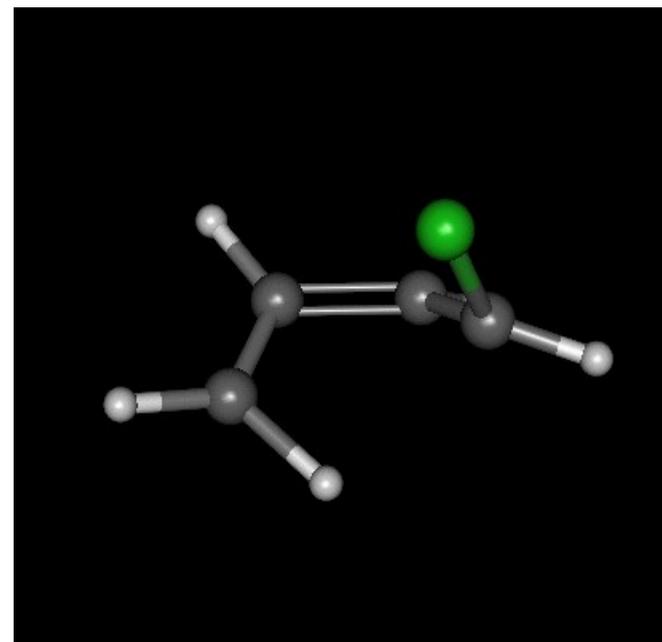
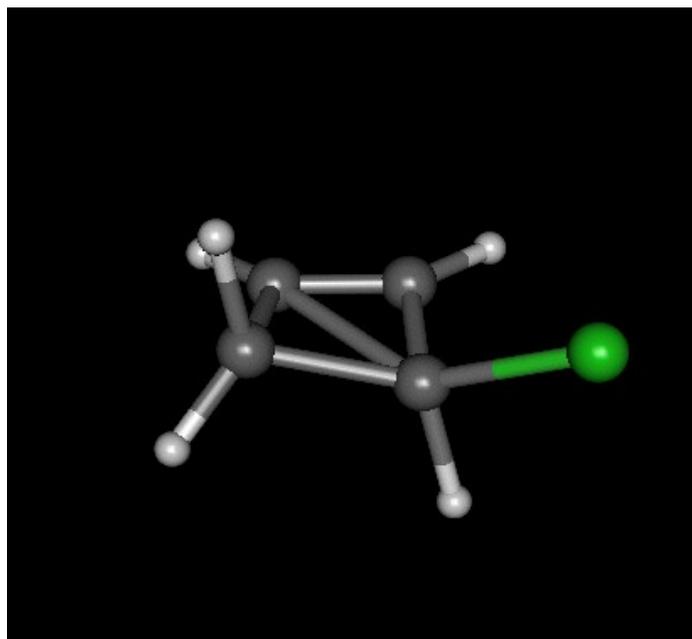
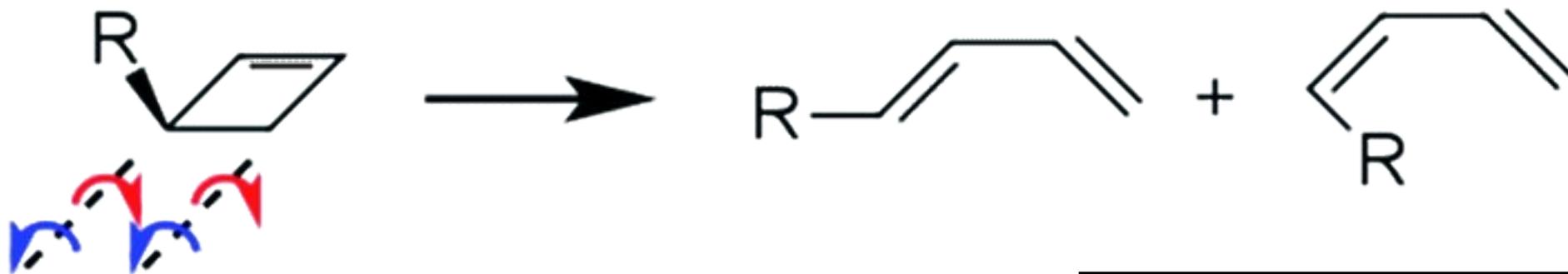


Cálculos de energías de los intermediarios



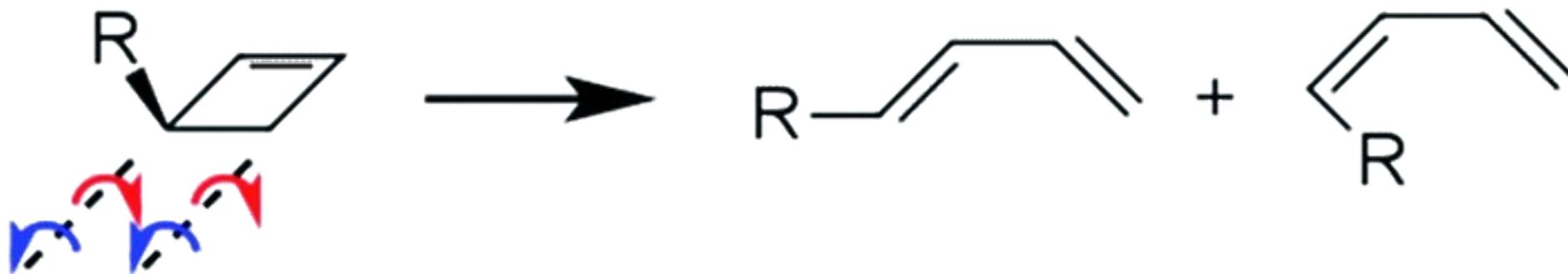
Cálculos de energías de los intermediarios

- Torquoselectividad



Cálculos de energías de los intermediarios

- Torquoselectividad



Energías de activación en kcal/mol

R	Fuera	Dentro
Cl	32	51
BH	35	16
CH ₃	31	35
SiH ₃	30	28

Integración numérica de mecanismos de reacción



$$v = \frac{d[A]}{dt} = -k[A]$$

$$\int_{t_1}^{t_2} d[A] = - \int_{t_1}^{t_2} k[A] dt \quad [A]_2 = [A]_1 - \int_{t_1}^{t_2} k[A] dt$$

Si se supone que a ΔT muy pequeños v es constante entonces

$$[A]_2 = [A]_1 - k[A]_1 \Delta t$$

Integración numérica de mecanismos de reacción



$$v = \frac{d[A]}{dt} = -k[A]$$

$$\int d[A] = - \int_{t_1}^{t_2} k[A] dt \qquad [A]_2 = [A]_1 - \int_{t_1}^{t_2} k[A] dt$$

Si se supone que a ΔT muy pequeños v es constante entonces

$$[A]_2 = [A]_1 - k[A]_1 \Delta t$$

Integración numérica de mecanismos de reacción

Si se usa el punto medio se tiene una mejor aproximación

$$[A]_2 = [A]_1 - k[A]_{1+1/2} \Delta t \quad [A]_{1+1/2} = [A]_1 - k[A]_1 \Delta t / 2$$

Integración numérica de mecanismos de reacción

Un método muy usado es el de Runge-Kutta de 4 orden

$$[A]_{n+1} = [A]_n + \frac{(m_1 + 2m_2 + 2m_3 + m_4)}{6} \Delta t$$

$$m_1 = f([A]_n, t_n)$$

$$m_2 = f([A]_n + 1/2 \Delta t, t_n + 1/2 m_1 \Delta t)$$

$$m_3 = f([A]_n + 1/2 \Delta t, t_n + 1/2 m_2 \Delta t)$$

$$m_4 = f([A]_n + \Delta t, t_n + m_3 \Delta t)$$

Mecanismos de sustitución

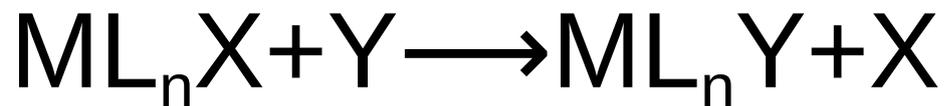
- Disociativo



- Asociativo



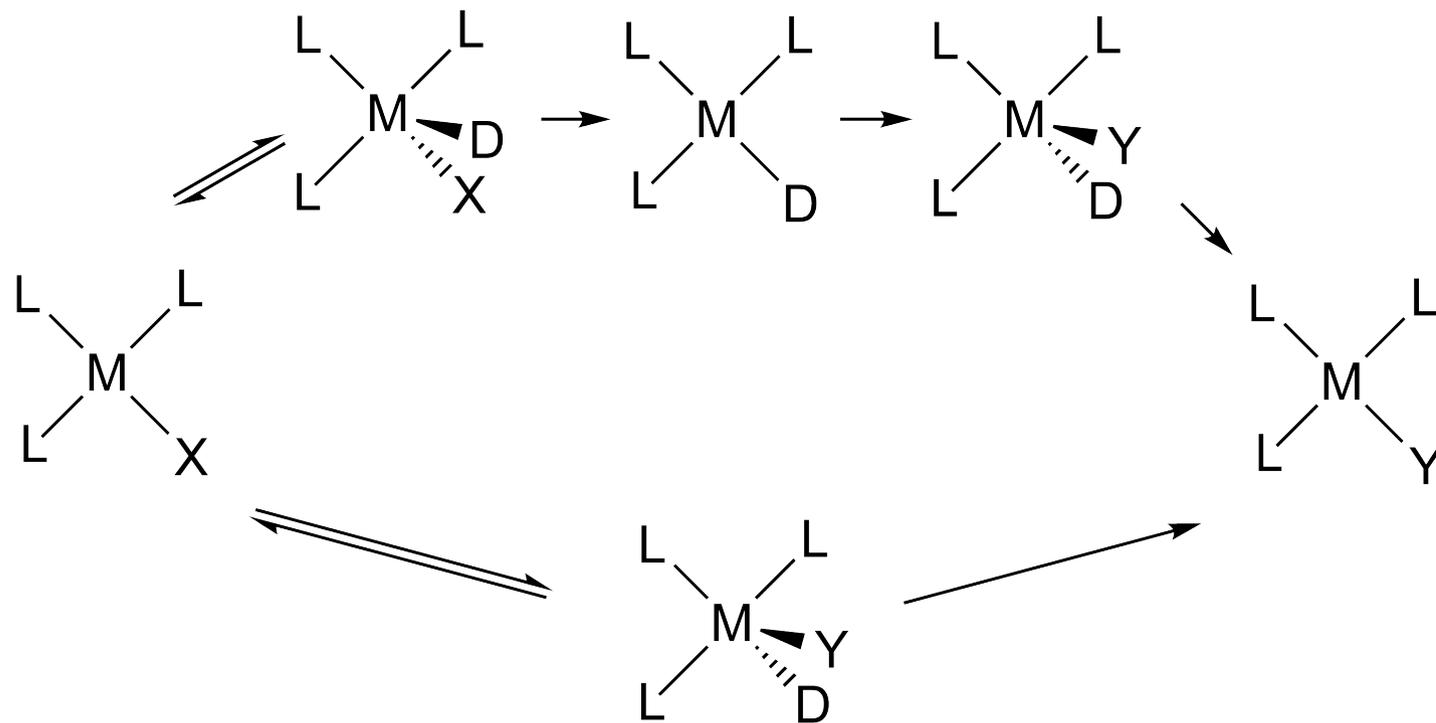
- Intercambio



Mecanismos de sustitución

- Disociativo
 - Ligantes voluminosos
 - Buen grupo saliente
 - Aumento de número de electrones no enlazantes
- Asociativo
 - Iones metálicos grandes
 - Buenos nucleófilos
 - Disminución del volumen del metal al momento de la unión. Numero pequeño de electrones d

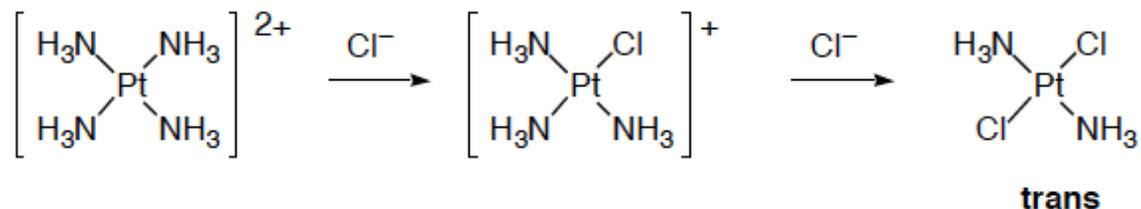
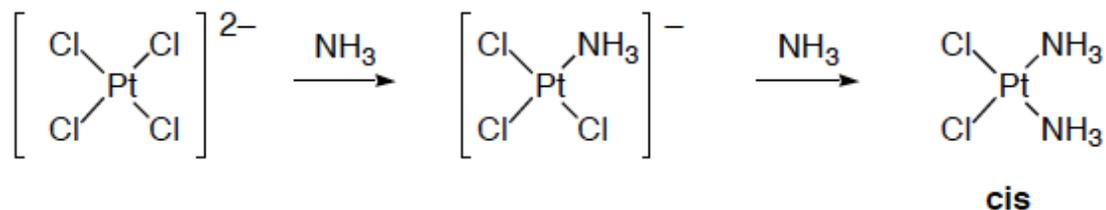
Sustituciones en complejos cuadrado plano



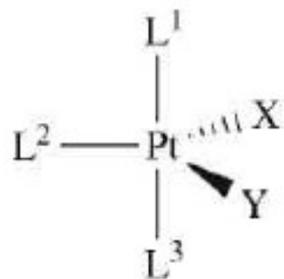
$$v = (k_s + k_y[Y])([ML_3X])$$

Sustituciones en complejos cuadrado plano

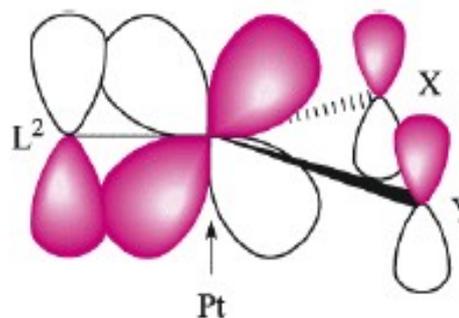
- Mecanismo asociativo
- Estéreo-orientadas
- Efecto trans



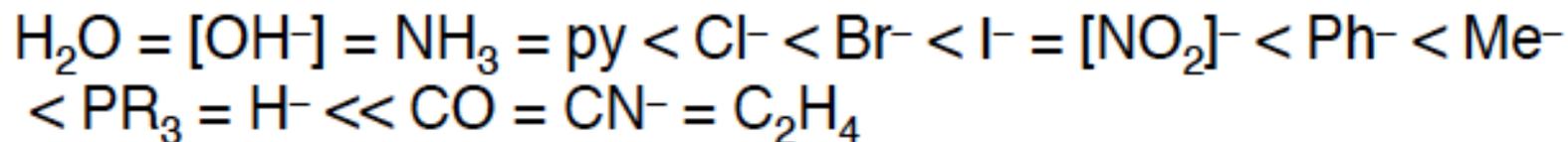
Sustituciones en complejos cuadrado plano



Trigonal bipyramidal
transition state or
intermediate



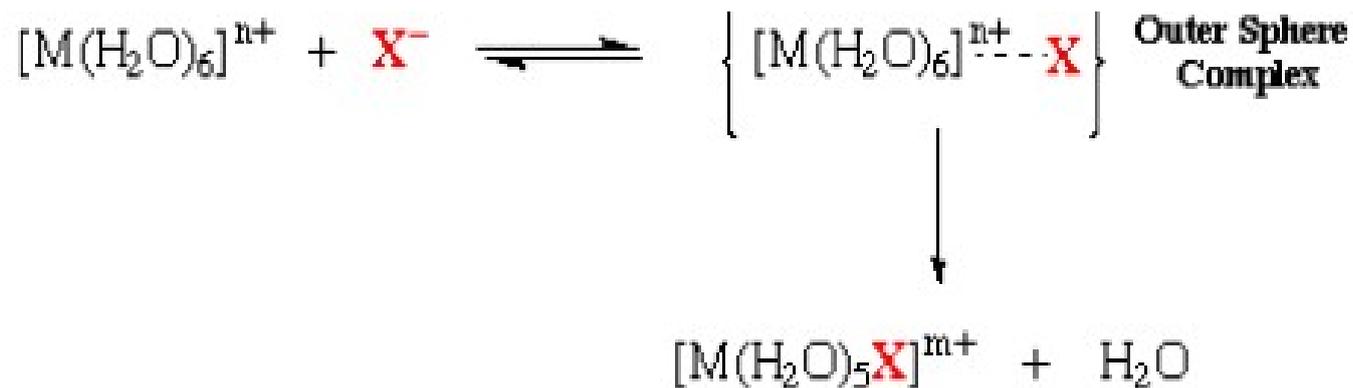
π -Bonding in the trigonal plane



- Muy importante grupo entrante



Sustituciones en complejos octaédricos



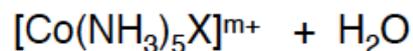
$$v = k_2 K [ML_6] [Y] / (1 + K [Y])$$

$$\text{si } K [Y] \ll 1$$

$$v = k_2 K [ML_6] [Y]$$

Sustituciones en complejos octaédricos

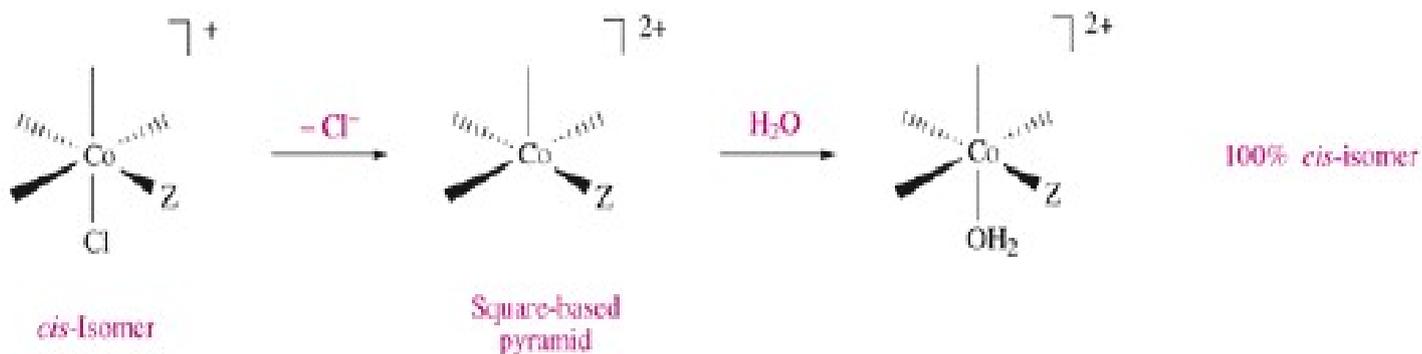
- Dependencia con el grupo saliente



X^-	$k(\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})$
NCS^-	5.0×10^{-10}
H_2PO_4^-	2.6×10^{-7}
Cl^-	1.7×10^{-6}
NO_3^-	2.7×10^{-5}
SO_4^{2-}	1.2×10^{-6}

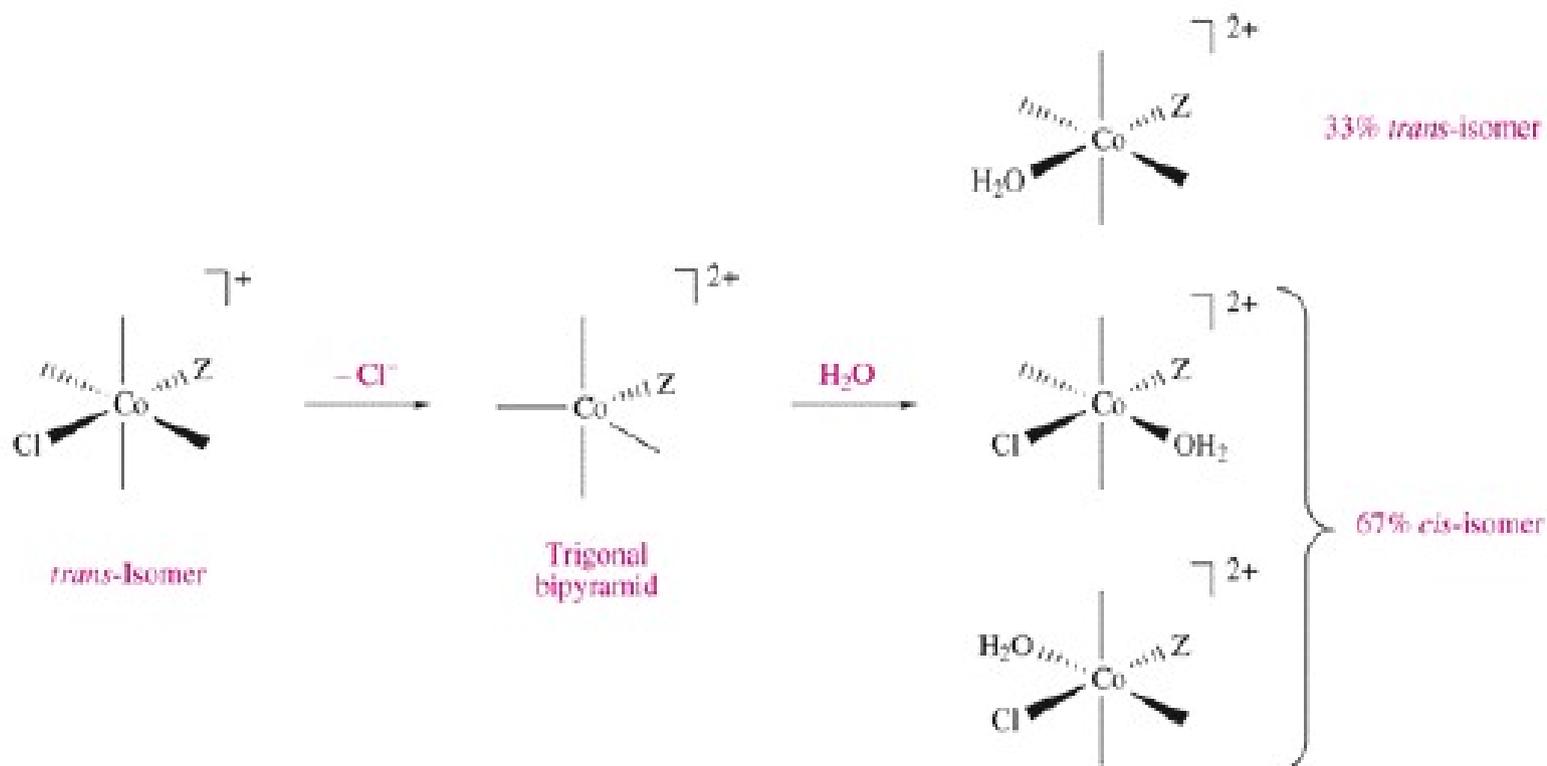
Sustituciones en complejos octaédricos

- Retiene la quiralidad solo en caso de complejos cis



Sustituciones en complejos octaédricos

- Retiene la quiralidad solo en caso de complejos cis

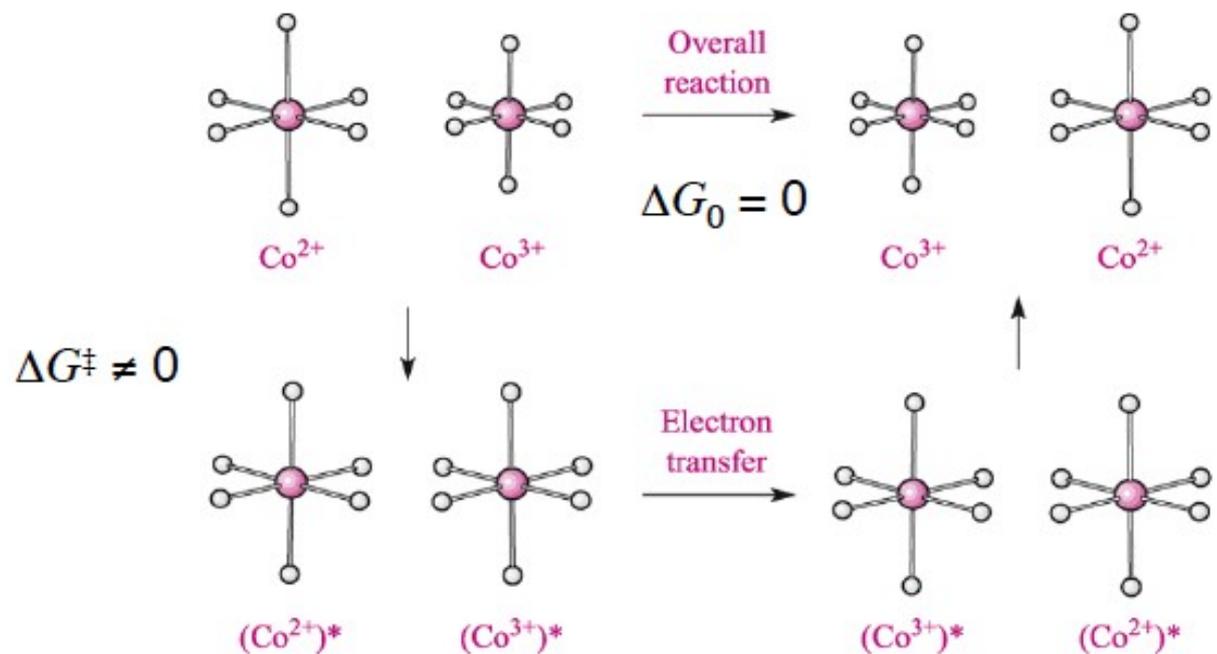


Mecanismos de reacciones redox



- Capa externa
- Capa interna

Redox de capa externa

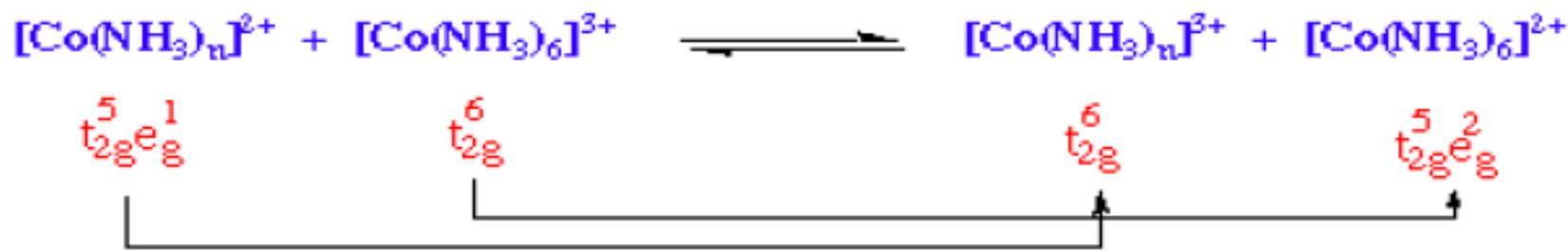


k_1 paso rápido

Redox de capa externa

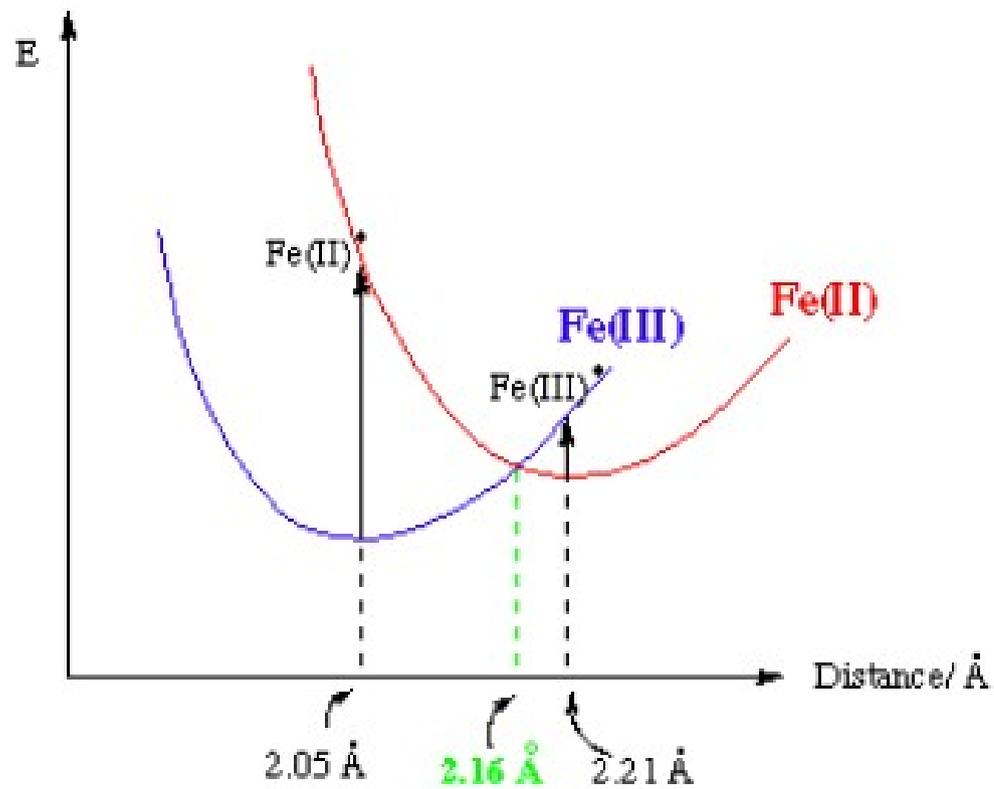


rápida

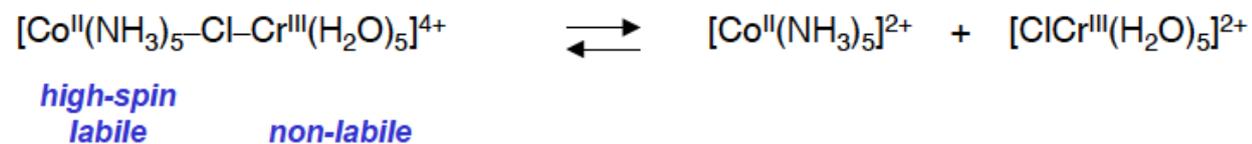
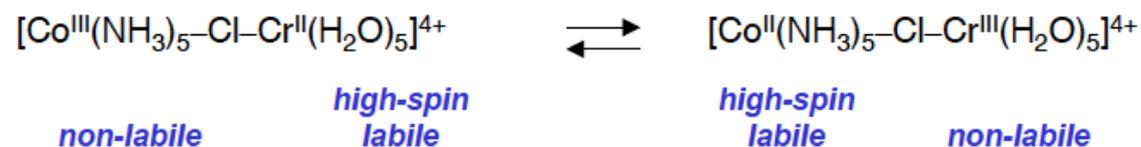
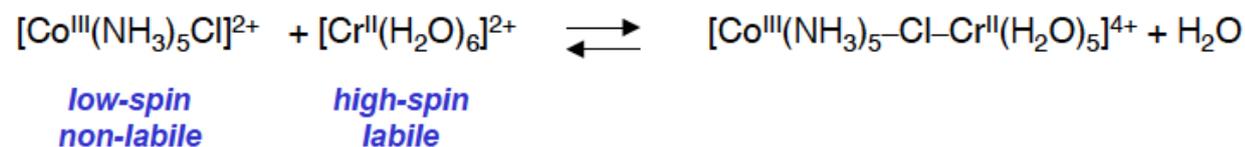


lenta

Redox de capa externa



Redox de capa interna



k_1 paso lento

